

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-193845

(43)Date of publication of application : 13.07.1992

(51)Int.Cl.

C07C 59/01
B01J 27/10
C07C 51/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 02-324957

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.1990

(72)Inventor : NOGUCHI SHIZUO
OGIWARA SHINEI
NAKAMURA AKIRA

(54) PRODUCTION OF ALPHA-HYDROXYISOBUTYRIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject compound in one step and high efficiency without increasing the viscosity of the reaction system by reacting acetone cyanohydrin with hydrogen chloride and water at specific ratios and specific temperature, thereby effecting the hydrolysis of acetone cyanohydrin with hydrochloric acid.

CONSTITUTION: α -Hydroxyisobutyric acid is produced by hydrolyzing acetone cyanohydrin with hydrochloric acid. The hydrolysis is carried out by reacting 1mol of acetone cyanohydrin with 1.0-1.5mol of hydrogen chloride and 3.6-5.4mol of water under heating at 65-95° C, and preferably extracting the objective compound with an organic extractant after the reaction to obtain the objective compound in high efficiency. When a dialkyl ether is used as the organic extractant, the purity and the separation yield of the objective compound can be improved to get the objective compound in colorless state usable as a raw material for methacrylate or intermediate for pharmaceuticals or agricultural chemicals without further purification.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1. A process for producing α -hydroxyisobutyric acid by hydrolyzing acetone cyanhydrin with hydrochloric acid, wherein 1 mol of acetone cyanohydrin is reacted with 1.0 to 1.5 mol of hydrogen chloride and 3.6 to 5.4 mol of water, and acetone cyanhydrin, hydrogen chloride, and water are heated at 65°C to 95°C.

2. A process for producing α -hydroxyisobutyric acid by hydrolyzing acetone cyanhydrin with hydrochloric acid, wherein 1 mol of acetone cyanohydrin is reacted with 1.0 to 1.5 mol of hydrogen chloride and 3.6 to 5.4 mol of water, acetone cyanhydrin, hydrogen chloride, and water are heated at 65°C to 95°C, an organic extractant is added, and α -hydroxyisobutyric acid is extracted and transferred into an extractant phase.

3. The production process according to claim 2, wherein the organic extractant is dialkyl ether.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-193845

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月13日

C 07 C 59/01

6516-4H

B 01 J 27/10

C 07 C 51/08

// C 07 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑭ 発明の名称 α -ヒドロキシイソ酪酸の製造法

⑰ 特 願 平2-324957

⑱ 出 願 平2(1990)11月26日

⑲ 発 明 者	野 口 静 雄	新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号	株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者	萩 原 信 栄	新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号	株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者	中 村 晶	新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号	株式会社クラレ内
⑳ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	岡山県倉敷市酒津1621番地	
㉑ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

α -ヒドロキシイソ酪酸の製造法

2. 特許請求の範囲

1 アセトンシアニドリンを塩酸で加水分解するに際し、アセトンシアニドリン、塩化水素及び水を、アセトンシアニドリンに対する塩化水素のモル比1.0～1.5、アセトンシアニドリンに対する水のモル比3.6～5.4の条件下、65～95℃に加熱することを特徴とする α -ヒドロキシイソ酪酸の製造法。

2 アセトンシアニドリンを塩酸で加水分解するに際し、アセトンシアニドリン、塩化水素及び水を、アセトンシアニドリンに対する塩化水素のモル比1.0～1.5、アセトンシアニドリンに対する水のモル比3.6～5.4の条件下、65～95℃に加熱した後、有機抽出溶剤を加え、 α -ヒドロキシイソ酪酸を抽剤相に抽出することを特徴とする α -ヒドロキシイソ酪酸の製造法。

3. 有機抽出溶剤が、ジアルキルエーテルであ

る請求項2記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアセトンシアニドリンから α -ヒドロキシイソ酪酸を製造する方法に関する。

(従来の技術)

アセトンシアニドリンを硫酸で加水分解して α -ヒドロキシイソ酪酸を製造する方法は古くから知られている(米国特許第2229897号公報、イギリス化学会誌1930年2325頁、Chem. Ber., 72巻800頁(1939年))。

特に硫酸加水分解による製法は、その後改良され特公昭63-61932号公報に記載のように、アセトンシアニドリン、硫酸及び水を、アセトンシアニドリンに対する水のモル比0.2～1.0、アセトンシアニドリンに対する硫酸のモル比0.5～2.0の条件下反応させた後、水を加え加水分解する方法として知られている。しかし、この方法は、反応開始時に共存させうる水の量がアセトンシアニドリンに対して0.2～1.0と少量で狭い範囲

に制限されており、反応系が高粘度になる欠点を有し、さらに、硫酸処理を一定時間行った後でないと、水を加えて加水分解できないため反応を2段階に分けて行わなければならないといった工程上の問題をも有していた。

(発明が解決しようとする課題)

したがって、本発明は、かかる欠点を解消し、アセトンシアンヒドリンから α -ヒドロキシイソ酪酸を効率的に得る方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、上記目的を達成すべく種々検討した結果、塩酸加水分解法を改良することにより、 α -ヒドロキシイソ酪酸が効率的に製造できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、アセトンシアンヒドリンを塩酸で加水分解するに際し、アセトンシアンヒドリン、塩化水素及び水を、アセトンシアンヒドリンに対する塩化水素のモル比1.0～1.5、アセトンシアンヒドリンに対する水のモル比3.6～5.4の

条件下で65～95℃に加熱することを特徴とする α -ヒドロキシイソ酪酸の製造法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、アセトンシアンヒドリンに対する塩化水素のモル比は1.0～1.5、好ましくは1.05～1.4であり、またアセトンシアンヒドリンに対する水のモル比は3.6～5.4、好ましくは3.8～5.0である。この塩化水素のモル比と水のモル比を満足しうるように濃塩酸と水を利用することができる。アセトンシアンヒドリンに対する塩化水素のモル比が1.0未満の場合や1.5を超える場合、およびアセトンシアンヒドリンに対する水のモル比が3.6未満の場合や5.4を超える場合には、アセトンシアンヒドリンの分解反応等の副反応の生起や加水分解反応の未完結等により収率低下につながり好ましくない。また、水のモル比が5.4を超える場合には生成物を単離する場合の損失にもつながり好ましくない。

本発明の反応で用いられる温度は65～95℃で、好ましくは75～90℃である。また反応時

3

の圧力は特に制限はなく、常圧下であっても加圧下であってもよく、1～3時間の反応時間で行うことができる。反応温度が65℃未満の場合には、加水分解反応の未完結のため α -ヒドロキシイソ酪酸アミドが副生しやすく、反応温度が95℃を超える場合には生成した α -ヒドロキシイソ酪酸が重合しポリエステルを副生しやすく好ましくない。

アセトンシアンヒドリン、塩化水素および水の混合方法は特に制限することなく、塩化水素と水、または濃塩酸と水から調整した塩酸中へアセトンシアンヒドリンを添加する方法であっても、アセトンシアンヒドリン中へ塩化水素と水、または濃塩酸と水を添加する方法であってもさしつかえない。

本発明の反応形式としては、特に制限はなく回分式合成、連続式合成いずれの場合でも可能である。また反応器としては外部ジャケット付の攪拌機を持つ槽型反応器が好ましいが、ジャケット付ラインミキサー、スクリュース式攪拌機の管型反応

4

器であってもさしつかえない。本発明の反応においては溶媒は特に必要ないが、反応に不活性な溶媒を加えることはさしつかえない。

反応終了後生成物は、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、これらと炭化水素類との混合物、エーテル類、ケトン類からなる群より選ばれた有機抽出剤を、反応混合物の容量に対して2倍容量以上、より好ましくは4～10倍容量を用い、2～4回反応液から抽出することにより95%程度以上の好収率で単離できる。得られる α -ヒドロキシイソ酪酸の純度および単離収率は、有機抽出溶剤として好ましくはジアルキルエーテル、より好ましくはイソプロピルエーテルを加え抽出する場合に向上し、さらに着色のない生成物が得られる。このようにして得られた α -ヒドロキシイソ酪酸は、そのまま工業原料としてメタクリル酸やメタクリル酸エステルの合成原料や医薬品合成中間体として利用可能であるが、必要に応じて再結晶等により精製することができる。

5

6

(実施例)

次に本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。

実施例 1

200 mlの4つ口フラスコに、36%塩酸23.0 gを入れ、攪拌しながらアセトンシアンヒドリン17.0 gを滴下した。滴下終了後フラスコ内温を80~90℃に昇温し、2時間攪拌して反応を終了した。冷却後イソプロピルエーテル100 mlで4回反応混合物を抽出した。抽出相を減圧下濃縮し、白色結晶の α -ヒドロキシソ酪酸20.2 g (収率97%)を得た。

実施例 2

200 mlの4つ口フラスコに、36%塩酸23.0 gと水3.3 gを入れ、アセトンシアンヒドリン17.0 gを滴下した。実施例1と同様に処理し20.0 g (収率96%)の α -ヒドロキシソ酪酸を得た。

実施例 3

200 mlの4つ口フラスコに、36%塩酸23.0

gを入れ、攪拌しながらアセトンシアンヒドリン17.0 gを滴下した。滴下終了後フラスコ内温を80~90℃に昇温し、2時間攪拌して反応を終了した。冷却後メチルイソブチルケトン100 mlで4回反応混合物を抽出した。抽出相を減圧下濃縮し、黄土色結晶の α -ヒドロキシソ酪酸19.8 g (収率95%)を得た。

比較例 1

200 mlの4つ口フラスコに、36%塩酸23.0 gと水15.0 gを入れ、攪拌しながらアセトンシアンヒドリン17.0 gを滴下した。実施例1と同様に処理したところ、得られた α -ヒドロキシソ酪酸は13.1 g (収率63%)であった。

比較例 2

200 mlの4つ口フラスコに、36%塩酸23.0 gを入れ、攪拌しながらアセトンシアンヒドリン17.0 gをフラスコ内温55℃以下に保ち滴下した。さらに50~55℃で5時間攪拌を続けた後、イソプロピルエーテル100 mlで4回反応混合物を抽出した。抽出相を減圧下濃縮し、得られた α

7

-ヒドロキシソ酪酸は16.2 g (収率78%)であった。

比較例 3

200 mlの4つ口フラスコに、36%塩酸44.6 gを入れ、攪拌しながらアセトンシアンヒドリン17.0 gを滴下した。実施例1と同様に処理したところ、得られた α -ヒドロキシソ酪酸は14.2 g (収率68%)であった。

(発明の効果)

以上述べてきたように、本発明は、特定割合のアセトンシアンヒドリン、塩化水素及び水を特定範囲の温度条件で反応させる方法又は反応後有機抽出溶剤で抽出する方法であるから、反応系が高粘度となることもなく、また一段階の反応であるのでヒドロキシソ酪酸を効率的に製造することができ有用である。特に有機抽出溶剤がジアルキルエーテルである場合には、 α -ヒドロキシソ酪酸の純度および単離収率が向上するとともに着色のない α -ヒドロキシソ酪酸が得られるので、そのままメタクリル酸エステル等の合成原料、医

9

8

農薬合成中間体として利用でき α -ヒドロキシソ酪酸を製造する方法として好適である。

出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

10

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第2区分
【発行日】平成11年(1999)4月6日

【公開番号】特開平4-193845
【公開日】平成4年(1992)7月13日
【年通号数】公開特許公報4-1939
【出願番号】特願平2-324957
【国際特許分類第6版】

C07C 59/01
B01J 27/10
C07C 51/08
// C07B 61/00 300
【F I】

C07C 59/01
B01J 27/10
C07C 51/08
C07B 61/00 300

手続補正書

平成 9 年 9 月 20 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平2-324957号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒造1621番地
(108) 株式会社クラレ
代表取締役 松尾博人
(東京連絡先)
株式会社クラレ知的財産部
電話 東京 03(3277)3182



8. 補正命令の日付 なし(自発)

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



5. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第7行中の「抽出剤」を「抽出溶剤」に改める。
- (2) 明細書第9頁第15行中の「ヒドロキシソル酸」を「α-ヒドロキシソル酸」に改める。